

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 octobre 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/083599 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C05D 9/02,
C05F 11/00, C05G 3/02, A01N 59/20

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/01278

(22) Date de dépôt international : 9 avril 2002 (09.04.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/04907 10 avril 2001 (10.04.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : PENN
AR BED SARL [FR/FR]; 21, rue Jean Macé, F-29200
Brest (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : MADEC,
Alain [FR/FR]; 24, rue Henri Dunant, F-29490 Guipavas
(FR).

(74) Mandataire : GICQUEL, Olivier; Cabinet Michel
Poupon, 4, rue Bernard Guillemot, F-29337 Quimper
Cédex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

WO 02/083599 A1

(54) Title: FERTILISER MADE FROM COPPER HYDROXIDE WITH FUNGICIDAL PROPERTIES AGAINST NUMEROUS
CRYPTOGAM DISEASES AND METHOD FOR PRODUCTION OF SUCH A FERTILISER

(54) Titre : ENGRAIS A BASE D'HYDROXYDE DE CUIVRE AYANT DES PROPRIÉTÉ FONGICIDES CONTRE DE NOM-
BREUSES MALADIES CRYPTOGRAMIQUES ET UN PROCEDE D'OBTENTION D'UN TEL ENGRAIS

(57) Abstract: The invention relates to a fertiliser with fungicidal properties against numerous cryptogam diseases, characterised
in comprising copper hydroxide or a salt of copper with amounts of from 1 to 5 % of copper metal, mixed with a mixture of amino
acids and an alkaline reactant. The invention further relates to a method for production of such a fertiliser.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un engrais ayant des propriétés fongicides contre de nombreuses maladies crypto-
gamiques, caractérisé en ce qu'il est constitué d'hydroxyde ou de sel de cuivre dans des proportions de 1 à 5 % de cuivre métal,
mélangé à un mélange d'acides aminés et à un réactif alcalin. Elle concerne également un procédé d'obtention d'un tel engrais.

Engrais à base d'hydroxyde de cuivre ayant des propriétés fongicides contre de nombreuses maladies cryptogamiques et un procédé d'obtention d'un tel engrais.

La présente invention concerne un engrais à base d'hydroxyde de cuivre ou d'un sel de cuivre ayant des propriétés fongicides contre de nombreuses maladies cryptogamiques et un procédé d'obtention d'un tel engrais.

Elle se rapporte plus particulièrement aux propriétés fongicides d'un
5 engrais par l'emploi notamment d'hydroxyde de cuivre.

On connaît depuis de nombreuses années, les propriétés fongicides du cuivre et principalement d'un fongicide connu sous la dénomination de « bouillie bordelaise » réalisée à base de sulfate de cuivre et de chaux qui offre l'avantage de lutter efficacement, notamment contre le mildiou des vignes.

10 De tels fongicides cupriques s'avèrent être fortement utilisés dans les grandes régions agricoles et notamment viticoles avec des doses élevées de métal à l'hectare ; environ 2 à 5 kg par application lors d'un traitement. Bien que vraisemblablement non toxique pour l'être humain à de telles doses, celle-ci se révèlent cependant préoccupantes pour l'environnement.

15 Pour résoudre ce problème sont apparus sur le marché les fongicides de synthèse, tels que les dithiocarbamates. Cependant, de tels fongicides peuvent se révéler toxiques pour l'homme.

Néanmoins, l'emploi du cuivre reste être une des meilleures solution et offre par ailleurs de nombreux autres intérêts ; en effet à côté de son activité
20 contre de nombreux champignons ou chromistes (mildiou, tavelure), le cuivre est incontournable pour contrôler certaines bactéries phytopathogènes. De plus, des actions secondaires, par exemple lutte contre l'oidium, peuvent être hautement appréciées par les vignerons.

Par conséquent, Il s'avère intéressant de développer un fongicide à base
25 de cuivre qui n'utilise ce dernier que dans des doses faibles de métal à l'hectare. Aussi, de nouvelles formulations à base de divers sels de cuivre ont vu le jour.

On peut citer un tel fongicide, connu dans l'état de la technique antérieure, notamment par le brevet français FR-A-2 628 295 qui divulgue un fongicide liquide à base de tallate de cuivre, à des doses plus faibles de métal à l'hectare
30 tout en obtenant un spectre d'action plus vaste sur des champignons. Un tel fongicide est composé à partir d'un dérivé d'acide tallique (tall oil) sur lequel est fixé du cuivre métal, et d'au moins un autre fongicide organique du type

cymoxanil, Fosethyl Al.

Bien que des fongicides utilisant de faibles doses de cuivre soient connus et utilisés, ils continuent de faire l'objet de développements visant à réduire encore fortement l'emploi du cuivre et à augmenter leur efficacité sur les différentes cultures avec éventuellement de nouvelles propriétés.

Ainsi, l'invention a pour but de proposer un engrais qui, outre son intérêt en tant que fertilisant et agent d'amélioration de la qualité du raisin (comme la maturité phénolique par exemple), soit également efficace pour lutter contre les champignons sur les cultures, sans nécessiter un dosage important du cuivre par hectare.

A cet effet, la présente invention a pour objet un engrais ayant en outre des propriétés fongicides contre de nombreuses maladies cryptogamiques, caractérisé en ce qu'il est constitué d'hydroxyde et/ou d'oxyde de cuivre ou d'un de ces sels dans des proportions de 1 à 5% de cuivre métal incorporé à un mélange spécialement purifié d'acides aminés L naturels et à un réactif alcalin.

Ce mélange d'acides aminés est spécialement riche dans les acides aminés suivants : Glycine (GLY), Alanine (ALA), Proline (PRO), Lysine (LYS), Arginine (ARG), Aspartate (ASP), Glutamate (GLU), Hydroxy-proline (HYP) , et d'autres encore dans des proportions plus faibles.

On a représenté dans le tableau ci-après, la composition moyenne en pourcentage de deux mélanges d'acides aminés donnant satisfaction pour la formulation de l'engrais selon l'invention.

Acides aminés:	Composition Mélange 1 en pourcentage des acides aminés totaux	Composition Mélange 2 en pourcentage des acides aminés totaux
HYP	11,1	8,2
ASP	5,5	5,6
GLU	10,5	10,4
PRO	12,3	13,8
GLY	22,8	25,2
ALA	9,6	9,0
LYS	3,7	4,4
ARG	7,3	6,4

Les études menées ont montré l'efficacité de cet engrais comme fertilisant mais aussi comme fongicide et sont décrites en détail dans ce qui suit.

De manière avantageuse, cet engrais est composé comme mentionné ci-dessous à base d'hydroxyde de cuivre dosé entre 1 et 5% de cuivre métal, de préférence 5% et est incorporé à un acide aminé ou plus avantageusement à un mélange d'acides aminés et à un réactif alcalin selon les proportions suivantes

5 en pourcentage en poids :

Mélange d'acides aminés : 51 à 70%

Réactif alcalin : 20 à 40%, et

Hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$: 9%

L'acide aminé est issu de sous produit protéiques d'origine végétale ou animale ou d'une synthèse biotechnologique. De préférence, on utilisera un

10 mélange d'acides aminés issu d'une hydrolyse chimique ou enzymatique de protéines naturelles issues du collagène ou de kératine avec un poids moléculaire moyen de 2 à 3000 Da et riche en peptides avec au moins 40 à 42 % minimum de polypeptides.

Un tel composé aminé est par exemple un co-produit de fabrication de la cystéine ou cystine à partir de sources de collagène ou encore de kératine.

15

Les observations expérimentales ont démontré que le produit aminé doit avoir peu d'acides aminés libres au départ, de préférence entre 1 et 20 % seulement, du fait qu'un produit contenant plus d'acides aminés libres ne pourra

20 pas former obligatoirement les peptides bio-actifs, nécessaires dans le complexe formé selon l'invention.

Les deux composés d'acides aminés, mélange 1 et mélange 2 décrits ci-dessus présentent de telles caractéristiques.

De plus, le réactif alcalin est de préférence l'hydroxyde de potassium ou potasse (KOH) qui après recherche s'est montré le plus efficace sur le mélange

25 d'acides aminés.

Selon une variante de réalisation de l'engrais, ce dernier comporte des extraits d'algues marines qui ont la propriété de catalyser les réactions biochimiques et de stimuler l'action métabolique du produit ainsi que de renforcer

30 les plantes contre les attaques de maladies. Ces extraits d'algues marines sont avantageusement des extraits alcalins d'algues marines obtenus par macération ou mélanges dans un réactif alcalin tel que par exemple de l'hydroxyde de

potassium.

Par ailleurs, les observations et les expérimentations ont démontré que la formulation de l'engrais pouvait également comporter des adjuvants, tels que par exemple des agents thixotropiques comme des argiles alcalines, ou des agents
5 de suspension du type xanthane

Différentes compositions de l'engrais selon l'invention ont déjà montré leur satisfaction dans des proportions représentées ci-après à titre d'exemple :

Exemple 1 : pour un engrais dosant 5 % de Cuivre métal

	Pourcentage en poids
Mélange acides aminés	52%
Extrait alcalin d'algues rouges	19%
Hydroxyde de cuivre	9%
Solution suspensoïde à base d'argile alcaline	20%

De plus l'ajout de dérivés de résine tel que du pin améliore l'aspect
10 tensioactif et l'odeur du produit final.

Exemple 2 : pour un engrais dosant 5 % de Cuivre métal

	Pourcentage en poids
Mélange acides aminés	63%
Extrait alcalin d'algues brunes	17%
Hydroxyde de cuivre	9%
Solution suspensoïde à base d'argile alcaline	15%
Dérivé terpénique de pin ou du savon de colophane	1%

Le procédé d'obtention d'un complexe : cuivre et acides aminés avec éventuellement des algues, comporte les étapes suivantes :

- dans une cuve contenant le mélange d'acide aminé, on additionne le réactif alcalin, à savoir l'hydroxyde de potassium (KOH) sous agitation continue de manière à obtenir une solution alcaline dont le potentiel Hydrogène (pH) est sensiblement égal ou supérieur à 10. Lors de cette agitation, on peut
5 éventuellement constater un léger dégagement d'ammoniac gaz issu de l'hydrolyse protéique qui s'enclenche de façon catalytique avec l'hydroxyde de potassium. Afin de ne pas trop dégrader les peptides intéressants, on ajoute après un temps de repos de seulement quelques minutes, l'hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) au mélange et on homogénéise le tout. Un changement dans la
10 coloration du mélange apparaît, à savoir que le produit bleu formé au départ devient violet mauve indiquant ainsi la formulation des complexes actifs. L'expérimentation montre que ce changement de coloration se fait au-delà d'un pH de 10 sur le composé protéique.

Afin de permettre également la formation de complexes intéressants, il est
15 possible de réaliser sur le concentré protéique un traitement thermique, ou un traitement ionisant tel qu'un passage aux rayons gamma, ou encore un passage sous électrons accélérés.

On comprend que l'hydrolyse alcaline et/ou les traitements thermiques ou ionisants modérés conduisent par dépolymérisation et recombinaison à la
20 formation de nouveaux peptides ou polypeptides bioactifs aux propriétés complexantes intéressantes pour l'obtention de l'engrais selon l'invention.

Il a été constaté en traitement ionisant que des doses de seulement 2 à 10 kilogray (Kgy) étaient suffisantes pour obtenir une dépolymérisation satisfaisante.

Dans le cas de présence d'extraits ou d'hydrolysats d'algues marines, par
25 exemple des algues rouges ou des algues brunes, ceux-ci sont intégrés dans le mélange protéique avant l'introduction de l'hydroxyde de cuivre. Les autres adjuvants tels que les argiles ou les dérivés terpéniques sont par contre introduits après le cuivre.

Cet engrais a fait l'objet d'observations expérimentales sur diverses
30 cultures et sont décrites ci-dessous.

Expérimentation sur vigne :

L'engrais formulé avec des extraits d'algues marines (sur la base de 5% de cuivre métal) a été expérimenté sur des jeunes plants de vignes sous serres à la

dose de 4 litres par hectare et par application. Après 4 traitements de 8 à 10 jours d'intervalle pendant la durée de la végétation, on a pu constater le pourcentage de feuilles attaquées par le mildiou et le pourcentage de dégâts sur feuilles, résumé dans les tableaux suivants :

5 Pourcentage de feuilles atteintes :

Modalité	Dose de Cuivre apportée en g /ha	Moyenne calculée	Moyenne transformée
Témoin Non traité	\	67,4%	55,5%
Engrais selon l'invention à 4 Litres / ha	250 g	46,7%	43,1%
Hydroxyde de cuivre à 2,85 Kg / ha	1425 g	42,3%	40,7%
Hydroxyde de cuivre à 8,6 Kg / ha	4300 g	28,9%	32,4%

Pourcentage de dégât sur feuilles.

Modalité	Dose de Cuivre apportée en g / ha	Moyenne calculée	Moyenne transformée
Témoin Non traité	\	44,3%	41,6%
Engrais selon l'invention à 4 Litres / ha	250 g	15,7%	23,3%
Hydroxyde de cuivre à 2,85 Kg / ha	1425 g	14,3%	22,0%
Hydroxyde de cuivre à 8,6 Kg / ha	4300 g	8,1%	16,3%

- 10 Ceci démontre que l'engrais selon la présente invention donne des résultats comparables à des préparations commerciales d'hydroxyde de Cuivre mais pour des doses d'au moins 5 fois à 15 fois inférieures en cuivre. Ces essais ont, en effet, démontré que l'engrais selon l'invention à la dose de 4 litres/ ha appartient au même groupe statistique que le traitement à forte dose de cuivre
- 15 (Hydroxyde de cuivre à 8,6 Kg / ha).

Par ailleurs, l'engrais selon l'invention s'est révélé avoir un effet antifongique contre l'oïdium. Cet engrais formulé avec des extraits d'algues marines a été expérimenté sur des vignes au stade culture dit BBCH 79 à 81 en plein champ à la dose de 4 litres par hectare et par application et à la dose de 12 litres par hectare et par application. Après 5 traitements de 6 à 12 jours d'intervalle pendant la durée de la végétation, on a pu constater le pourcentage moyen de feuilles attaquées par l'oïdium, comme visible dans le tableau ci-dessous.

10 Pourcentage de feuilles attaquées au stade de culture post récolte (BBCH 89) :

	Moyenne calculée
Témoin Non traité	52,5%
Engrais selon l'invention à 4 Litres / ha	25%
Engrais selon l'invention à 12 Litres / ha	7,5%

De plus, cet engrais permet de façon surprenante une extraction plus aisée des anthocyanes des raisins avec un taux d'extractibilité (EA) sensiblement amélioré comme le montre la comparaison avec le témoin traité au cuivre.

	Anthocyane pH 1	Anthocyane pH 3,2	EA%
Témoin Vignes traitées au cuivre (750 g de Cu/ha)	1128	653	42
Vignes traitées avec l'engrais selon la formulation de l'exemple 2 (12l /ha)	1069	690	36

15 Cette amélioration du bilan polyphénolique sur raisin à la récolte a pour conséquence d'améliorer la coloration du vin lors de la vinification.

Expérimentation sur plants de pommes de terre :

L'engrais selon l'invention a fait l'objet d'une expérimentation sur des plants de pommes de terre dont les résultats anti-mildiou sont résumés et comparés à d'autres produits de traitement (bouillie bordelaise, fongicides de synthèse tel que les dithiocarbamates) :

5 Pourcentage de destruction foliaire :

	Moyenne calculée
Témoin Non traité	97,08 %
Engrais selon l'invention (250g de Cu /ha)	22,86 %
Bouillie bordelaise (2500 g de Cu /ha)	24, 31 %
Dithiocarbamates (1600 Kg de matière active /ha)	10,09 %
Mélange engrais selon l'invention et dithiocarbanates (250 g de Cu + 1600 g de matière active /ha)	8, 59 %

Pourcentage de tubercules mildiousés 3 et 6 semaines après la récolte :
cumul des deux notations.

	Moyenne calculée
Témoin Non traité	22,50 %
Engrais selon l'invention	12,50 %
Bouillie bordelaise	11, 50 %
Dithiocarbanates	12 %
Mélange engrais selon l'invention et dithiocarbamates	6 %

10 Cette expérimentation sur plants de pommes de terre a permis de démontrer que la bouillie bordelaise est peu résistante au lessivage et appliquée seule ne permet pas une protection efficace en conditions épidémiques : 24,31 %

du feuillage étant détruit.

L'engrais selon l'invention appliqué seul possède une efficacité comparable à la bouillie bordelaise avec 22, 9% de feuillage détruit, mais avec une dose de cuivre pulvérisée très faible : 10 traitements à 7 jours soit 2,5 Kg de cuivre métal par hectare, contre 20kg pour 8 applications de bouillie bordelaise.

Par ailleurs, l'engrais selon l'invention combiné à un fongicide de synthèse permet d'augmenter considérablement l'effet anti-mildiou avec seulement 8,59 % de feuillage détruit.

On notera que l'engrais selon l'invention est avantageusement présenté sous la forme liquide de manière à être dilué dans de l'eau pour son application sur les cultures et obtenir ainsi un produit prêt à l'emploi.

Cependant, cet engrais peut avantageusement également être séché ou lyophilisé afin de formuler celui-ci sous la forme d'une poudre destinée à être diluée dans l'eau.

On comprend à la lecture de la description ci-dessus, que contrairement aux produits existants, le demandeur n'a pas formulé son produit à base de sels de sulfate mais directement à base d'hydroxyde de cuivre.

Cet engrais offre, par ailleurs, l'avantage de réduire les doses habituelles de cuivre utilisées pour lutter contre le mildiou et de se montrer efficace à 250 grammes de cuivre par hectare et par application.

L'intérêt d'une telle formulation, outre son aspect fertilisant, se révèle également par le fait qu'elle offre une meilleure adhérence et que le champignon absorbe ce complexe ainsi que les feuilles par un mécanisme de pénétration et/ou d'assimilation des acides aminés. De plus, des effets secondaires surprenants sont apparus notamment sur les vignes avec une action nette sur l'oïdium et une action sur le bilan anthocyanique permettant une meilleure bonification du vin, démontrant ainsi toute l'efficacité et l'intérêt de cette nouvelle formulation d'engrais.

REVENDEICATIONS

1. Engrais ayant des propriétés fongicides contre de nombreuses maladies cryptogamiques, caractérisé en ce qu'il est composé à base d'hydroxyde de cuivre dosé entre 1 à 5% de cuivre métal, de préférence 5% et
5 est mélangé à un mélange d'acides aminés et à un réactif alcalin selon les proportions en poids suivantes :
 - mélange d'acides aminés : 51 à 70%
 - réactif alcalin : 30 à 40%, et
 - Hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$: 9%
- 10 2. Engrais selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange d'acides aminés comprend au moins les acides aminés suivants : Glycine (GLY), Alanine (ALA), Proline (PRO), Lysine (LYS), Arginine (ARG), Aspartate (ASP), Glutamate (GLU), Hydroxy-proline (HYP).
- 15 3. Engrais selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le réactif alcalin est de l'hydroxyde de potassium ou potasse.
4. Engrais selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comporte des extraits d'algues marines.
- 20 5. Engrais selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comporte en outre des adjuvants du type argiles alcalines comme agent suspenseur.
6. Engrais selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce qu'il comporte un dérivé de résine permettant d'améliorer l'aspect tensio-actif et l'odeur du produit final.
- 25 7. Engrais selon la revendication 6, caractérisé en ce que le dérivé de résine est constitué d'un dérivé terpénique de pin ou d'un savon de colophane.
8. Engrais selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est formulé sous la forme liquide ou solide, destiné à être dilué dans l'eau avant son emploi.

9. Procédé de mise en oeuvre d'un engrais conforme à l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- 5 - sur un mélange d'acide aminé, on réalise un traitement thermique ou un traitement ionisant et/ou on additionne le réactif alcalin et/ou, sous agitation continue de manière à obtenir une solution alcaline dont le potentiel d'hydrogène (pH) est au moins égal ou supérieur à 10 ;
- 10 - après un temps de repos de quelques minutes, on ajoute l'hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) au mélange et on homogénéise le tout, un changement dans la coloration du mélange apparaît, à savoir le produit bleu formé au départ devient violet mauve indiquant la formulation des complexes intéressants ;

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le traitement ionisant consiste en un passage aux rayons gamma.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/01278

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C05D9/02 C05F11/00 C05G3/02 A01N59/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C05D C05G A01N C05F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX, BIOSIS, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 186 (C-126), 22 September 1982 (1982-09-22) & JP 57 099550 A (TOKYO ORGAN CHEM IND LTD), 21 June 1982 (1982-06-21) abstract	1-11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198230 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1982-62681E XP002185979 & JP 57 099549 A (TOKYO ORGANIC CHEM IND CO LTD), 21 June 1982 (1982-06-21) abstract	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 August 2002

Date of mailing of the international search report

23/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

RODRIGUEZ FONTAO, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/01278

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E12, AN 1973-75612U XP002185980 & JP 48 040337 B (KYOWA HAKKO KOGYO CO LTD) abstract	1-11
A	US 5 174 805 A (MASUDA TOSHIO) 29 December 1992 (1992-12-29) the whole document	1-11
A	WO 99 63819 A (DONLAR CORP) 16 December 1999 (1999-12-16) claims	1-11
A	US 5 504 055 A (HSU HSINHUNG J) 2 April 1996 (1996-04-02) claims	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/01278

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 57099550	A	21-06-1982	JP 1984341 C JP 6094431 B	25-10-1995 24-11-1994
JP 57099549	A	21-06-1982	JP 1513188 C JP 63060014 B	24-08-1989 22-11-1988
JP 48040337	B	30-11-1973	NONE	
US 5174805	A	29-12-1992	JP 2585868 B2 JP 5139874 A JP 2790270 B2 JP 9100190 A	26-02-1997 08-06-1993 27-08-1998 15-04-1997
WO 9963819	A	16-12-1999	WO 9963819 A1	16-12-1999
US 5504055	A	02-04-1996	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

L de Internationale No

PCT/FR 02/01278

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C05D9/02 C05F11/00 C05G3/02 A01N59/20

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C05D C05G A01N C05F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX, BIOSIS, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 186 (C-126), 22 septembre 1982 (1982-09-22) & JP 57 099550 A (TOKYO ORGAN CHEM IND LTD), 21 juin 1982 (1982-06-21) abrégé	1-11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198230 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1982-62681E XP002185979 & JP 57 099549 A (TOKYO ORGANIC CHEM IND CO LTD), 21 juin 1982 (1982-06-21) abrégé	1-11

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 août 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/08/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

RODRIGUEZ FONTAO, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

No de Internationale No

PCT/FR 02/01278

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E12, AN 1973-75612U XP002185980 & JP 48 040337 B (KYOWA HAKKO KOGYO CO LTD) abrégé ---	1-11
A	US 5 174 805 A (MASUDA TOSHIO) 29 décembre 1992 (1992-12-29) le document en entier ---	1-11
A	WO 99 63819 A (DONLAR CORP) 16 décembre 1999 (1999-12-16) revendications ---	1-11
A	US 5 504 055 A (HSU HSINHUNG J) 2 avril 1996 (1996-04-02) revendications -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

C de Internationale No

PCT/FR 02/01278

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 57099550	A	21-06-1982	JP 1984341 C JP 6094431 B	25-10-1995 24-11-1994
JP 57099549	A	21-06-1982	JP 1513188 C JP 63060014 B	24-08-1989 22-11-1988
JP 48040337	B	30-11-1973	AUCUN	
US 5174805	A	29-12-1992	JP 2585868 B2 JP 5139874 A JP 2790270 B2 JP 9100190 A	26-02-1997 08-06-1993 27-08-1998 15-04-1997
WO 9963819	A	16-12-1999	WO 9963819 A1	16-12-1999
US 5504055	A	02-04-1996	AUCUN	